

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 10 月 14 日 (14.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/087611 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C04B 35/46, H01L 41/187 (74) 代理人: 米田 潤三, 外(YONEDA, Junzo et al.); 〒101-0043 東京都千代田区神田富山町28番地2 松井ビル4階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003769
- (22) 国際出願日: 2004 年 3 月 19 日 (19.03.2004) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MH, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-89762 2003 年 3 月 28 日 (28.03.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): TDK 株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 塚田 岳夫 (TSUKADA, Takeo) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK 株式会社内 Tokyo (JP). 東 智久 (AZUMA, Tomohisa) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK 株式会社内 Tokyo (JP). 廣瀬 正和 (HIROSE, Masakazu) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK 株式会社内 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PIEZOELECTRIC CERAMIC

(54) 発明の名称: 圧電セラミックス

(57) 要約: A piezoelectric ceramic not containing lead, exhibiting high Curie point and being one of excellent piezoelectric properties, especially large Qmax. In particular, a piezoelectric ceramic comprising as a main component a bismuth layer compound of  $(M^{11}_{1-x}Ln_x)Bi_4Ti_4O_{15}$  crystal (wherein  $M^{11}$  is an element selected from among Sr, Ba and Ca; Ln is an element selected from among lanthanoid elements, and x satisfies the relationship  $0 < x \leq 0.5$ ) and further comprising as an accessory component at least one of Mn oxide and Co oxide together with a lanthanoid, wherein the accessory component lanthanoid is contained in an amount of 0.02 to 0.12 wt.% in terms of oxide.

(57) 要約: 本発明は、鉛を含有せず、キュリー一点が高く、かつ、優れた圧電特性、特に大きなQmaxを有する圧電セラミックスを提供することを目的とするものであり、圧電セラミックスを、 $(M^{11}_{1-x}Ln_x)Bi_4Ti_4O_{15}$ 型結晶( $M^{11}$ はSr、BaおよびCaから選択される元素、Lnはランタノイドから選択される元素、xは $0 < x \leq 0.5$ の範囲内)を有するピスマス層状化合物を主成分とし、副成分としてMn酸化物およびCo酸化物の少なくとも1種とランタノイドとを含有し、副成分であるランタノイドを酸化物換算で0.02~0.12重量%の範囲内で含有するものとした。

WO 2004/087611 A1

## 明 細 書

## 圧電セラミックス

## 5 技術分野

本発明は、圧電セラミックスに係り、特にピスマス層状化合物の厚み縦振動を利用してレゾネータ、高温用センサ等の分野に使用できる圧電セラミックスに関する。

## 背景技術

10 圧電セラミックスは、レゾネータやフィルター等の電子機器分野だけではなく、センサやアクチュエータといった電荷や変位を利用する製品等で幅広く使われている。

従来の圧電セラミックスは、正方晶系あるいは菱面晶系のチタン酸ジルコン酸鉛 ( $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$  固溶体、以下 PZT とする) や、正方晶系のチタン酸鉛 ( $\text{PbTiO}_3$ 、以下 PT とする) といったペロブスカイト構造を有する強誘電体が  
15 一般的であった。これらの材料は、副成分を添加することにより、種々の圧電特性を有するものが得られている。

しかし、このような PZT 系、PT 系の圧電セラミックスは、キュリー点が  $200 \sim 400^\circ\text{C}$  程度のものが多く、それ以上の温度では常誘電体となり圧電性が消失してしまうため、例えば、原子炉制御用センサ等の高温での用途には適用できないもので  
20 あった。また、上記の PZT 系、PT 系の圧電セラミックスは、酸化鉛 ( $\text{PbO}$ ) を  $60 \sim 70$  重量%程度含有しているため、生態学的な見地および公害防止の面からも好ましいものではなかった。

このような要望に応え、キュリー点が高く、かつ、酸化鉛を全く含有しない圧電セラミックスとして、例えば、 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  を主成分とし、Sc および Y の少なくとも 1 種を主成分中の Bi 1 モルに対して 0.1 モル以下の範囲で含有する圧電磁  
25 器組成物を用いた圧電セラミックス素子 (特開 2001-172078 号) が開示されている。

また、 $(\text{Sr}_x\text{Ln}_{1-x})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  型結晶を含むピスマス層状化合物からなる圧電セラミックス (特開 2000-143340 号)、 $\text{M}^{\text{II}}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  型結晶 ( $\text{M}^{\text{II}}$

はSr、BaおよびCaから選択される元素)を含むビスマス層状化合物からなる圧電セラミックス(特開2001-192267号)が開示されている。

ここで、レゾネータの場合、インダクターとして使われるため、圧電特性の中で重要な特性の一つである $Q_m$ (機械的品質係数)、あるいは、共振周波数と反共振周波数の間での $Q_{\max}$ ( $Q = \tan \theta$ の最大値、 $\theta$ :位相)が大きい圧電セラミックスが必要である。

しかし、特開2001-172078号に開示される圧電セラミックス素子では、電気機械結合係数 $k_t$ および $-20^\circ\text{C}$ から $80^\circ\text{C}$ の共振周波数の温度変化率 $f_{rTC}$ は改善されているものの、上記の $Q_{\max}$ は不十分であり、レゾネータに適用可能な十分な圧電特性を備えたものではないという問題があった。

また、特開2000-143340号、特開2001-192267号に開示される圧電セラミックスは、 $Q_{\max}$ が大きいものであるが、厚み縦振動を用いる圧電セラミックスとして更に大きい $Q_{\max}$ を有するものが要望されている。

## 15 発明の開示

そこで、本発明は、上述のような実情に鑑みてなされたものであり、鉛を含有せず、キュリー点が高く、かつ、優れた圧電特性、特に大きな $Q_{\max}$ を有する圧電セラミックスを提供することである。

このような目的を達成するために、本発明は $(M^{II}_{1-x}L_n)_2Bi_4Ti_4O_{15}$ 型結晶( $M^{II}$ はSr、BaおよびCaから選択される元素、 $L_n$ はランタノイドから選択される元素、 $x$ は $0 < x \leq 0.5$ の範囲内)を有するビスマス層状化合物を主成分とし、副成分としてMn酸化物およびCo酸化物の少なくとも1種とランタノイドとを含有し、副成分であるランタノイドの含有量は酸化物換算で0.02~0.12重量%の範囲内であるような構成とした。

本発明の好ましい態様として、前記Mn酸化物やCo酸化物の含有量は、 $MnO$ 、 $CoO$ に換算して0.02~0.62重量%の範囲内であるような構成とした。

本発明の好ましい態様として、 $L_n$ として選択されるランタノイドはLa、Pr、Sm、Gd、Dy、Hoのいずれか1種であるような構成とした。

本発明の好ましい態様として、副成分であるランタノイドはPr、Nd、Sm、G

d、Dy、Hoのいずれか1種であるような構成とした。

- このような本発明によれば、鉛を含有せず、450℃以上の高いキュリー一点をもち、かつ、 $M^{II}$ を適宜選択することにより、厚み縦振動を利用した高調波振動（三次振動）の下限である16MHzでの $Q_{max}$ が12以上となり、あるいは、高調波振動
- 5 （三次振動）の上限である60MHzで6以上の大きい $Q_{max}$ が達成され、圧電特性に優れた圧電セラミックスが可能となる。また、大きい $Q_{max}$ が達成されることにより、レゾネータ、高温用センサ等の小型化が可能となる。

#### 発明を実施するための最良の形態

- 10 以下、本発明の実施の形態を説明する。

本発明の圧電セラミックスは、 $(M^{II}_{1-x}L_n)_2Bi_4Ti_4O_{15}$ 型結晶を有するピスマス層状化合物を主成分とし、この主成分とともに副成分としてランタノイドと、Mn酸化物およびCo酸化物の少なくとも1種と、を含有するものであり、厚み縦振動で使用される圧電セラミックスである。

- 15 上記の $M^{II}$ はSr、BaおよびCaから選択される元素であり、 $L_n$ はランタノイドから選択される元素であり、 $x$ は $0 < x \leq 0.5$ 、好ましくは $0.01 \leq x \leq 0.2$ の範囲内で設定される。

- $M^{II}$ は、圧電セラミックスの使用振動域、例えば、高調波振動（三次振動）の下限側（16～33MHz）、あるいは、上限側（33～60MHz）に応じて、適宜選
- 20 択することができる。

- $L_n$ として選択されるランタノイドはLa、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuであり、これらの中で特にLa、Pr、Sm、Gd、Dy、Hoが好ましい。このような $L_n$ は $M^{II}Bi_4Ti_4O_{15}$ 型結晶の $M^{II}$ サイトを置換していると考えられる。 $L_n$ が上記の範囲で $M^{II}$ サイトを置換していない場合（ $x=0$ の場合）、共振周波数と反共振周波数の間での $Q_{max}$
- 25 （ $Q=\tan\theta$ の最大値、 $\theta$ ：位相）を向上させる効果が得られない。また、 $M^{II}$ サイトを置換する $L_n$ の含有量が50モル%を超える場合（ $x>0.5$ の場合）、 $Q_{max}$ が低いものとなり好ましくない。

副成分として含有されるランタノイドは、圧電セラミックスに酸化物換算で0.0

2～0.12重量%、好ましくは0.05～0.1重量%の範囲内で含有される。このような副成分としてのランタノイドは、 $(M^{II}_{1-x}L_n)_x Bi_4Ti_4O_{15}$  型結晶の粒界に存在すると考えられる。このランタノイドの含有量が0.02重量%未満であると、 $Q_{max}$  が低いものとなり、また、密度が不十分となり好ましくない。一方、含有量が0.12重量%を超えると、 $Q_{max}$  向上の効果が得られなくなる。副成分としてのランタノイドはLa、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuであり、これらの中で特にPr、Nd、Sm、Gd、Dy、Hoが好ましい。

副成分として含有されるMn酸化物およびCo酸化物の少なくとも1種の含有量は、MnOやCoOに換算して0.02～0.62重量%、好ましくは0.03～0.43重量%の範囲である。Mn酸化物やCo酸化物の1種の含有量、または2種の総含有量が0.02重量%未満であると、 $Q_{max}$  向上の効果が得られず、一方、0.62重量%を超えると、分極が困難となり好ましくない。

尚、本発明の圧電セラミックスは、不純物あるいは微量添加物として、Mn、Ba、Ca、Zr、Sn、Mo、W、Y、Zn、Sb、Si、Nb、Ta等が含有されてもよく、この場合の含有量は、これらの酸化物換算で全体の0.01重量%以下が好ましい。

また、本発明の圧電セラミックスの主成分である $(M^{II}_{1-x}L_n)_x Bi_4Ti_4O_{15}$  型結晶は、例えば、Tiに対する $M^{II}$ 、Ln、Biの比率が±5%以下程度の範囲で化学量論組成から外れていてもよい。

本発明の圧電セラミックスの結晶粒は、紡錘状ないし針状であり、その平均粒径は特に限定されず、例えば、長軸方向において、1～10 $\mu m$ 、好ましくは3～5 $\mu m$ 程度である。

上述のような本発明の圧電セラミックスは、450℃以上の高いキュリー点をもち、かつ、 $M^{II}$  を適宜選択することにより、厚み縦振動を利用した高調波振動（三次振動）の下限である16MHzでの $Q_{max}$  が12以上となり、あるいは、高調波振動（三次振動）の上限である60MHzで6以上の大きい $Q_{max}$  が達成されるので、レゾネータや高温センサ等に適用可能であり、かつ、鉛を含有しないので、環境保全の点でも安心である。また、レゾネータ、高温用センサ等における小型化が可能である。

次に、本発明の圧電セラミックスの製造の一例を説明する。

まず、出発物質として、主成分  $[(M^{II})_{1-x}L_n]Bi_4Ti_4O_{15}$  となる物質と副成分であるMn酸化物およびCo酸化物の少なくとも1種とを秤量し、ボールミル等により湿式混合する。すなわち、焼成によって酸化物に変わりうる化合物、例えば、炭酸塩、水酸化物、シュウ酸塩、硝酸塩等、具体的には  $M^{II}CO_3$  ( $M^{II}$  はSr、BaおよびCaから選択される元素)、 $L_nO_3$  ( $L_n$ はランタノイド)、 $Bi_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $MnO$ 、 $CoO$ 、 $MnCO_3$  等の粉末原料を、主成分  $[(M^{II})_{1-x}L_n]Bi_4Ti_4O_{15}$  が所望の組成となるように秤量し、ボールミル等により湿式混合する。

この混合物を乾燥した後、 $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $750 \sim 850^\circ\text{C}$ 程度で1～3時間程度仮焼成する。得られた仮焼成物に、副成分としてのランタノイド、例えば、 $L_nO_3$  ( $L_n$ はランタノイド) からなる化合物を添加し、スラリー化してボールミル等で湿式粉碎する。次いで、仮焼成物を乾燥した後、必要に応じてポリビニルアルコール (PVA) 等のバインダを添加して造粒する。その後、この造粒粉をプレス成形 (加重 $100 \sim 400\text{MPa}$ ) して成形体を得る。上記のように、仮焼成後に副成分としてのランタノイドを添加するので、副成分としてのランタノイドは、 $(M^{II})_{1-x}L_n]Bi_4Ti_4O_{15}$  型結晶の粒界に存在することになると考えられる。

次に、上記の成形体に $1100 \sim 1250^\circ\text{C}$ 程度で1～5時間の本焼成を行い、この焼結体に $150 \sim 250^\circ\text{C}$ のシリコンオイルバス中で分極処理 (分極電界は抗電界の1.1倍以上とする) を施して圧電セラミックスを得る。本焼成は、大気中で行ってもよく、また、大気よりも酸素分圧の低い雰囲気や高い雰囲気中、あるいは、純酸素雰囲気中に行ってもよい。尚、PVA等のバインダを使用する場合、本焼成の前に熱処理を行ってバインダを揮発させることが好ましい。

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 25 [実施例1]

出発物質として、 $SrCO_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $MnCO_3$  および  $Pr_2O_3$  の各粉末原料を準備し、主成分の最終組成が  $(Sr_{0.95}La_{0.05})Bi_4Ti_4O_{15}$  となり、副成分である  $MnCO_3$  を  $MnO$  に換算して含有量が0.3重量%となるように秤量し、純水中でジルコニアボールを用いボールミル混合 (約16時間) を行った。

得られた混合物を十分に乾燥させた後、仮成形を施し、空气中で2時間の仮焼成を行った。仮焼温度は800~1000℃の範囲から選択した。その後、得られた仮焼成物に $\text{Pr}_2\text{O}_3$ を含有量が下記表1に示されるものとなるように秤量して添加し、上記のボールミルを用いて湿式粉碎および添加物( $\text{Pr}_2\text{O}_3$ )の混合を行った。次いで、乾燥した後にバインダとして純水を6重量%添加し、プレス成形して、縦40mm、横40mm、厚み約13mmの6種の仮成形体を得た。これらの仮成形体を真空パックした後、245MPaの圧力で静水圧プレスにより成形した。

次に、上記の成形体に1120~1235℃程度で4時間の本焼成(大気中)を行って焼結体を得た。次いで、この焼結体から、縦30mm、横30mm、厚み0.55mmの板状体を切り出し、これをラップ研磨して厚さ435 $\mu\text{m}$ の薄板を得た。その後、この薄板の両面に真空蒸着によりCu電極を形成した。

次に、250℃のシリコンオイルバス中で $1.5 \times E_c$  (MV/m)以上の電界を1分間印加して、薄板の厚さ方向が分極方向となるように分極処理を施した。尚、 $E_c$ は250℃における各焼結体の抗電界である。

上記のように分極された焼結体から、塩化第二鉄溶液を用いてCu電極をエッチング除去し、その後、縦7mm、横4.5mmに切り出して圧電セラミックス(試料1-1~試料1-6)を得た。この各圧電セラミックスの両面に、厚み縦振動を評価するためのAg電極(直径1.5mm、厚さ1 $\mu\text{m}$ )を真空蒸着法により形成した。

上述のように作製した各圧電セラミックスについて、 $Q_{\text{max}}$ を下記の条件で測定し、結果を下記の表1に示した。

#### $Q_{\text{max}}$ の測定条件

ヒューレットパッカード社製インピーダンスアナライザーHP4194Aを用いて、厚み縦振動の三次高調波モード(16MHz)でインピーダンス特性を測定して $Q_{\text{max}}$ を求めた。 $Q_{\text{max}}$ はレゾネータとしての低電圧発振に寄与するものであり、16MHzにおける $Q_{\text{max}}$ は12以上であることが要求される。

表 1

圧電セラミックス	Pr含有量 (重量%)	Qmax (16MHz)
*試料1-1	0	11.6
試料1-2	0.02	12.3
試料1-3	0.05	12.6
試料1-4	0.10	12.5
試料1-5	0.12	12.0
*試料1-6	0.14	10.3

\*印の付いている試料は本発明から外れるものである

- 表1に示されるように、主成分である $(\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ と、副成分としてMn酸化物とPr酸化物を含有し、かつ、Pr酸化物を $\text{Pr}_2\text{O}_3$ に換算したときに0.02～0.12重量%の範囲で含有する圧電セラミックス（試料1-2～試料1-5）は、いずれも12以上のQmaxをもつことが確認された。また、これらの圧電セラミックスのキュリー点（ヒューレットパッカード社製LCRメータHP4394Aと電気炉を用いて測定）は、いずれも530℃以上であった。

#### [実施例2]

- まず、出発物質として、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnCO}_3$ および $\text{Pr}_2\text{O}_3$ の各粉末原料を準備し、主成分の最終組成が $(\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ となり、副成分である $\text{MnCO}_3$ をMnOに換算して含有量が0.24重量%となるように秤量し、純水中でジルコニアボールを用いボールミル混合（約16時間）を行った。

- その後、得られた混合物を使用し、実施例1と同様にして、圧電セラミックス（試料2-1～試料2-6）を得た。但し、仮焼成物には $\text{Pr}_2\text{O}_3$ を含有量が下記表2に示されるものとなるように秤量して添加した。この各圧電セラミックスの両面に、厚み縦振動を評価するためのAg電極（直径1.5mm、厚さ1μm）を真空蒸着法により形成した。

上述のように作製した各圧電セラミックスについて、実施例1と同様の条件でQmaxを測定し、結果を下記の表2に示した。



表 2

圧電セラミックス	Pr含有量 (重量%)	Q <sub>max</sub> (16MHz)
*試料2-1	0	11.8
試料2-2	0.02	13.0
試料2-3	0.05	13.4
試料2-4	0.10	12.9
試料2-5	0.12	12.0
*試料2-6	0.14	7.2

\*印の付いている試料は本発明から外れるものである

- 表2に示されるように、主成分である $(\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ と、副成分としてMn酸化物とPr酸化物を含有し、かつ、Pr酸化物を $\text{Pr}_2\text{O}_3$ に換算したときに0.02～0.12重量%の範囲で含有する圧電セラミックス（試料2-2～試料2-5）は、いずれも12以上の $Q_{\text{max}}$ をもつことが確認された。また、これらの圧電セラミックスのキュリー点を実施例1と同様に測定した結果、いずれも510℃以上であった。

#### [実施例3]

- まず、出発物質として、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnCO}_3$ および $\text{Sm}_2\text{O}_3$ の各粉末原料を準備し、主成分の最終組成が $(\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ となり、副成分である $\text{MnCO}_3$ を $\text{MnO}$ に換算して含有量が0.3重量%となるように秤量し、純水中でジルコニアボールを用いボールミル混合（約16時間）を行った。

- その後、得られた混合物を使用し、実施例1と同様にして、圧電セラミックス（試料3-1～試料3-6）を得た。但し、仮焼成物には $\text{Sm}_2\text{O}_3$ を含有量が下記表3に示されるものとなるように秤量して添加した。この各圧電セラミックスの両面に、厚み縦振動を評価するためのAg電極（直径1.5mm、厚さ1μm）を真空蒸着法により形成した。

上述のように作製した各圧電セラミックスについて、実施例1と同様の条件で $Q_{\text{max}}$ を測定し、結果を下記の表3に示した。

表 3

圧電セラミックス	Sm含有量 (重量%)	Qmax (16MHz)
* 試料3-1	0	11.8
試料3-2	0.02	12.2
試料3-3	0.05	12.3
試料3-4	0.10	12.2
試料3-5	0.12	12.0
* 試料3-6	0.14	10.6

\* 印の付いている試料は本発明から外れるものである

- 表3に示されるように、主成分である  $(\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  と、副成分としてMn酸化物とSm酸化物を含有し、かつ、Sm酸化物を  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  に換算したときに0.02～0.12重量%の範囲で含有する圧電セラミックス（試料3-2～試料3-5）は、いずれも12以上のQmaxをもつことが確認された。また、これらの圧電セラミックスのキュリー点を実施例1と同様に測定した結果、いずれも510℃以上であった。

#### [実施例4]

- まず、出発物質として、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnCO}_3$  および  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  の各粉末原料を準備し、主成分の最終組成が  $(\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  となり、副成分である  $\text{MnCO}_3$  を  $\text{MnO}$  に換算して含有量が0.18重量%となるように秤量し、純水中でジルコニアボールを用いボールミル混合（約16時間）を行った。

- その後、得られた混合物を使用し、実施例1と同様にして、圧電セラミックス（試料4-1～試料4-6）を得た。但し、仮焼成物には  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  を含有量が下記表4に示されるものとなるように秤量して添加した。この各圧電セラミックスの両面に、厚み縦振動を評価するためのAg電極（直径1.5mm、厚さ1μm）を真空蒸着法により形成した。

上述のように作製した各圧電セラミックスについて、実施例1と同様の条件でQmaxを測定し、結果を下記の表4に示した。

表 4

圧電セラミックス	Nd含有量 (重量%)	Q <sub>max</sub> (16MHz)
* 試料4-1	0	11.6
試料4-2	0.02	12.5
試料4-3	0.05	12.9
試料4-4	0.10	12.6
試料4-5	0.12	12.3
* 試料4-6	0.14	8.3

\* 印の付いている試料は本発明から外れるものである

- 表4に示されるように、主成分である $(\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ と、副成分としてMn酸化物とNd酸化物を含有し、かつ、Nd酸化物を $\text{Nd}_2\text{O}_3$ に換算したときに0.02～0.12重量%の範囲で含有する圧電セラミックス（試料4-2～試料4-5）は、いずれも12以上の $Q_{\text{max}}$ をもつことが確認された。また、これらの圧電セラミックスのキュリー点を実施例1と同様に測定した結果、いずれも490℃以上であった。

#### 〔実施例5〕

- まず、出発物質として、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnCO}_3$ および $\text{Gd}_2\text{O}_3$ の各粉末原料を準備し、主成分の最終組成が $(\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ となり、副成分である $\text{MnCO}_3$ を $\text{MnO}$ に換算して含有量が0.24重量%となるように秤量し、純水中でジルコニアボールを用いボールミル混合（約16時間）を行った。

- その後、得られた混合物を使用し、実施例1と同様にして、圧電セラミックス（試料5-1～試料5-6）を得た。但し、仮焼成物には $\text{Gd}_2\text{O}_3$ を含有量が下記表5に示されるものとなるように秤量して添加した。この各圧電セラミックスの両面に、厚み縦振動を評価するためのAg電極（直径1.5mm、厚さ1μm）を真空蒸着法により形成した。

上述のように作製した各圧電セラミックスについて、実施例1と同様の条件で $Q_{\text{max}}$ を測定し、結果を下記の表5に示した。

表 5

圧電セラミックス	Gd含有量 (重量%)	Qmax (16MHz)
* 試料5-1	0	11.4
試料5-2	0.02	12.1
試料5-3	0.05	12.2
試料5-4	0.10	12.5
試料5-5	0.12	12.4
* 試料5-6	0.14	11.7

\* 印の付いている試料は本発明から外れるものである

- 表5に示されるように、主成分である  $(\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  と、副成分としてMn酸化物とGd酸化物を含有し、かつ、Gd酸化物を  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  に換算したときに0.02～0.12重量%の範囲で含有する圧電セラミックス（試料5-2～試料5-5）は、いずれも12以上のQmaxをもつことが確認された。また、これらの圧電セラミックスのキュリー点を実施例1と同様に測定した結果、いずれも460℃以上であった。

#### [実施例6]

- まず、出発物質として、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnCO}_3$  および  $\text{H}_2\text{O}_2$  の各粉末原料を準備し、主成分の最終組成が  $(\text{Sr}_{0.6}\text{La}_{0.4})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  となり、副成分である  $\text{MnCO}_3$  を  $\text{MnO}$  に換算して含有量が0.24重量%となるように秤量し、純水中でジルコニアボールを用いボールミル混合（約16時間）を行った。

- その後、得られた混合物を使用し、実施例1と同様にして、圧電セラミックス（試料6-1～試料6-6）を得た。但し、仮焼成物には  $\text{H}_2\text{O}_2$  を含有量が下記表6に示されるものとなるように秤量して添加した。この各圧電セラミックスの両面に、厚み縦振動を評価するためのAg電極（直径1.5mm、厚さ1μm）を真空蒸着法により形成した。

上述のように作製した各圧電セラミックスについて、実施例1と同様の条件でQmaxを測定し、結果を下記の表6に示した。

表 6

圧電セラミックス	H <sub>o</sub> 含有量 (重量%)	Q <sub>max</sub> (16MHz)
* 試料6-1	0	11.2
試料6-2	0.02	12.2
試料6-3	0.05	12.6
試料6-4	0.10	12.5
試料6-5	0.12	12.0
* 試料6-6	0.14	9.5

\*印の付いている試料は本発明から外れるものである

表6に示されるように、主成分である $(\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ と、副成分としてMn酸化物とH<sub>o</sub>酸化物を含有し、かつ、H<sub>o</sub>酸化物をH<sub>o</sub><sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算したときに0.02~0.12重量%の範囲で含有する圧電セラミックス（試料6-2~試料6-5）は、いずれも12以上のQ<sub>max</sub>をもつことが確認された。また、これらの圧電セラミックスのキュリー点を実施例1と同様に測定した結果、いずれも450℃以上であった。

#### 〔実施例7〕

まず、出発物質として、SrCO<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、MnCO<sub>3</sub>およびDy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の各粉末原料を準備し、主成分の最終組成が $(\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ となり、副成分であるMnCO<sub>3</sub>をMnOに換算して含有量が0.12重量%となるように秤量し、純水中でジルコニアボールを用いボールミル混合（約16時間）を行った。

その後、得られた混合物を使用し、実施例1と同様にして、圧電セラミックス（試料7-1~試料7-6）を得た。但し、仮焼成物にはDy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有量が下記表7に示されるものとなるように秤量して添加した。この各圧電セラミックスの両面に、厚み縦振動を評価するためのAg電極（直径1.5mm、厚さ1μm）を真空蒸着法により形成した。

上述のように作製した各圧電セラミックスについて、実施例1と同様の条件でQ<sub>max</sub>を測定し、結果を下記の表7に示した。

表 7

圧電セラミックス	Dy含有量 (重量%)	Qmax (16MHz)
*試料7-1	0	11.6
試料7-2	0.02	12.6
試料7-3	0.05	13.0
試料7-4	0.10	12.9
試料7-5	0.12	12.3
*試料7-6	0.14	9.5

\*印の付いている試料は本発明から外れるものである

- 表7に示されるように、主成分である  $(\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  と、副成分としてMn酸化物とDy酸化物を含有し、かつ、Dy酸化物を  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  に換算したときに0.02～0.12重量%の範囲で含有する圧電セラミックス（試料7-2～試料7-5）は、いずれも12以上のQmaxをもつことが確認された。また、これらの圧電セラミックスのキュリー点を実施例1と同様に測定した結果、いずれも490℃以上であった。

#### [実施例8]

- まず、出発物質として、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnCO}_3$  および  $\text{Er}_2\text{O}_3$  の各粉末原料を準備し、主成分の最終組成が  $(\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  となり、副成分である  $\text{MnCO}_3$  を  $\text{MnO}$  に換算して含有量が0.06重量%となるように秤量し、純水中でジルコニアボールを用いボールミル混合（約16時間）を行った。

- その後、得られた混合物を使用し、実施例1と同様にして、圧電セラミックス（試料8-1～試料8-6）を得た。但し、仮焼成物には  $\text{Er}_2\text{O}_3$  を含有量が下記表8に示されるものとなるように秤量して添加した。この各圧電セラミックスの両面に、厚み縦振動を評価するためのAg電極（直径1.5mm、厚さ1μm）を真空蒸着法により形成した。

上述のように作製した各圧電セラミックスについて、実施例1と同様の条件でQmaxを測定し、結果を下記の表8に示した。

表 8

圧電セラミックス	Er 含有量 (重量%)	Q <sub>max</sub> (16MHz)
*試料 8-1	0	11.8
試料 8-2	0.02	12.2
試料 8-3	0.05	12.3
試料 8-4	0.10	12.1
試料 8-5	0.12	12.0
*試料 8-6	0.14	10.0

\*印の付いている試料は本発明から外れるものである

- 表 8 に示されるように、主成分である  $(\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  と、副成分として Mn 酸化物と Er 酸化物を含有し、かつ、Er 酸化物を  $\text{Er}_2\text{O}_3$  に換算したときに 0.02～0.12 重量% の範囲で含有する圧電セラミックス（試料 8-2～試料 8-5）は、いずれも 12 以上の  $Q_{\text{max}}$  をもつことが確認された。また、これらの圧電セラミックスのキュリー点を実施例 1 と同様に測定した結果、いずれも 510℃ 以上であった。

#### [実施例 9]

- まず、出発物質として、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnCO}_3$  および  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  の各粉末原料を準備し、主成分の最終組成が  $(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.1}\text{La}_{0.1})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  となり、副成分である  $\text{MnCO}_3$  を  $\text{MnO}$  に換算して含有量が 0.3 重量% となるように秤量し、純水中でジルコニアボールを用いボールミル混合（約 16 時間）を行った。

- その後、得られた混合物を使用し、実施例 1 と同様に、圧電セラミックス（試料 9-1～試料 9-6）を得た。但し、仮焼成物には  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  を含有量が下記表 9 に示されるものとなるように秤量して添加した。この各圧電セラミックスの両面に、厚み縦振動を評価するための Ag 電極（直径 1.5 mm、厚さ 1 μm）を真空蒸着法により形成した。

上述のように作製した各圧電セラミックスについて、実施例 1 と同様の条件で  $Q_{\text{max}}$  を測定し、結果を下記の表 9 に示した。

表 9

圧電セラミックス	Pr含有量 (重量%)	Qmax (16MHz)
*試料9-1	0	10.6
試料9-2	0.02	12.1
試料9-3	0.05	12.3
試料9-4	0.10	12.2
試料9-5	0.12	12.0
*試料9-6	0.14	10.4

\*印の付いている試料は本発明から外れるものである

- 表9に示されるように、主成分である $(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.1}\text{La}_{0.1})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ と、副成分としてMn酸化物とPr酸化物を含有し、かつ、Pr酸化物を $\text{Pr}_2\text{O}_3$ に換算したときに0.02～0.12重量%の範囲で含有する圧電セラミックス（試料9-2～試料9-5）は、いずれも12以上のQmaxをもつことが確認された。また、これらの圧電セラミックスのキュリー点を実施例1と同様に測定した結果、いずれも490℃以上であった。

#### [実施例10]

- まず、出発物質として、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnCO}_3$ および $\text{Gd}_2\text{O}_3$ の各粉末原料を準備し、主成分の最終組成が $(\text{Sr}_{0.95}\text{Sm}_{0.05})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ となり、副成分である $\text{MnCO}_3$ を $\text{MnO}$ に換算して含有量が0.24重量%となるように秤量し、純水中でジルコニアボールを用いボールミル混合（約16時間）を行った。

- その後、得られた混合物を使用し、実施例1と同様にして、圧電セラミックス（試料10-1～試料10-6）を得た。但し、仮焼成物には $\text{Gd}_2\text{O}_3$ を含有量が下記表10に示されるものとなるように秤量して添加した。この各圧電セラミックスの両面に、厚み縦振動を評価するためのAg電極（直径1.5mm、厚さ1μm）を真空蒸着法により形成した。

上述のように作製した各圧電セラミックスについて、実施例1と同様の条件でQmaxを測定し、結果を下記の表10に示した。



表 10

圧電セラミックス	Gd含有量 (重量%)	Q <sub>max</sub> (16MHz)
* 試料10-1	0	11.8
試料10-2	0.02	13.1
試料10-3	0.05	13.3
試料10-4	0.10	13.6
試料10-5	0.12	13.5
* 試料10-6	0.14	11.9

\*印の付いている試料は本発明から外れるものである

- 10 表10に示されるように、主成分である  $(\text{Sr}_{0.95}\text{Sm}_{0.05})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  と、副成分としてMn酸化物とGd酸化物を含有し、かつ、Gd酸化物を  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  に換算したときに0.02～0.12重量%の範囲で含有する圧電セラミックス（試料10-2～試料10-5）は、いずれも12以上のQ<sub>max</sub>をもつことが確認された。また、これらの圧電セラミックスのキュリー点を実施例1と同様に測定した結果、いずれも4
- 15 60℃以上であった。

#### [実施例11]

- まず、出発物質として、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnCO}_3$ および $\text{Ho}_2\text{O}_3$ の各粉末原料を準備し、主成分の最終組成が  $(\text{Sr}_{0.6}\text{La}_{0.4})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  となり、副成分である $\text{MnCO}_3$ をMnOに換算して含有量が0.62重量%となるように秤量し、純水中でジルコニアボールを用いボールミル混合（約16時間）を行った。
- 20

- その後、得られた混合物を使用し、実施例1と同様にして、圧電セラミックス（試料11-1～試料11-6）を得た。但し、仮焼成物には $\text{Ho}_2\text{O}_3$ を含有量が下記表11に示されるものとなるように秤量して添加した。この各圧電セラミックスの両面に、厚み縦振動を評価するためのAg電極（直径1.5mm、厚さ1μm）を真空蒸着法により形成した。
- 25

上述のように作製した各圧電セラミックスについて、実施例1と同様の条件でQ<sub>max</sub>を測定し、結果を下記の表11に示した。

表 1-1

圧電セラミックス	H <sub>o</sub> 含有量 (重量%)	Q <sub>max</sub> (16MHz)
*試料11-1	0	11.8
試料11-2	0.02	13.1
試料11-3	0.05	13.5
試料11-4	0.10	13.4
試料11-5	0.12	12.8
*試料11-6	0.14	10.2

\*印の付いている試料は本発明から外れるものである

- 表1-1に示されるように、主成分である $(\text{Sr}_{0.6}\text{La}_{0.4})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ と、副成分としてMn酸化物とH<sub>o</sub>酸化物を含有し、かつ、H<sub>o</sub>酸化物をH<sub>o2</sub>O<sub>3</sub>に換算したときに0.02~0.12重量%の範囲で含有する圧電セラミックス（試料11-2~試料11-5）は、いずれも12以上のQ<sub>max</sub>をもつことが確認された。また、これらの圧電セラミックスのキュリー点を実施例1と同様に測定した結果、いずれも450℃以上であった。

#### [実施例12]

- まず、出発物質として、SrCO<sub>3</sub>、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、CoOおよびEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の各粉末原料を準備し、主成分の最終組成が $(\text{Sr}_{0.9}\text{Sm}_{0.1})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ となり、副成分であるCoOの含有量が0.3重量%となるように秤量し、純水中でジルコニアボールを用いボールミル混合（約16時間）を行った。

- その後、得られた混合物を使用し、実施例1と同様にして、圧電セラミックス（試料12-1~試料12-6）を得た。但し、仮焼成物にはEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有量が下記表1-2に示されるものとなるように秤量して添加した。この各圧電セラミックスの両面に、厚み縦振動を評価するためのAg電極（直径1.5mm、厚さ1μm）を真空蒸着法により形成した。

上述のように作製した各圧電セラミックスについて、実施例1と同様の条件でQ<sub>max</sub>を測定し、結果を下記の表1-2に示した。

表 12

圧電セラミックス	Er含有量 (重量%)	Qmax (16MHz)
*試料12-1	0	10.3
試料12-2	0.02	12.0
試料12-3	0.05	12.1
試料12-4	0.10	12.1
試料12-5	0.12	12.0
*試料12-6	0.14	9.5

\*印の付いている試料は本発明から外れるものである

- 10 表12に示されるように、主成分である $(Sr_{0.9}Sm_{0.1})Bi_4Ti_4O_{15}$ と、副成分としてCo酸化物とEr酸化物を含有し、かつ、Er酸化物を $Er_2O_3$ に換算したときに0.02~0.12重量%の範囲で含有する圧電セラミックス（試料12-2~試料12-5）は、いずれも12以上の $Q_{max}$ をもつことが確認された。また、これらの圧電セラミックスのキュリー点を実施例1と同様に測定した結果、いずれも46
- 15 0℃以上であった。

#### 〔比較例1〕

- まず、出発物質として、 $SrCO_3$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $Sc_2O_3$ 、および、 $MnCO_3$ の各粉末原料を準備し、主成分の最終組成が $(Sr_{0.9}Sc_{0.1})Bi_4Ti_4O_{15}$ となり、副成分である $MnCO_3$ を $MnO$ に換算して含有量が0.3重量%となるように
- 20 秤量し、純水中でジルコニアボールを用いボールミル混合（約16時間）を行った。

その後、得られた混合物を使用し、実施例1と同様にして、圧電セラミックス（比較試料1）を得た。この圧電セラミックスの両面に、厚み縦振動を評価するためのAg電極（直径1.5mm、厚さ1μm）を真空蒸着法により形成した。

- 上述のように作製した圧電セラミックスについて、実施例1と同様の条件で $Q_{max}$ を測定した。その結果、 $Q_{max}$ は10.5であり、16MHzにおけるレゾネータの要求特性を満足するものではなかった。
- 25

#### 〔比較例2〕

まず、出発物質として、 $SrCO_3$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、および、 $MnCO_3$ の各粉末原料を準備し、主成分の最終組成が $(Sr_{0.9}Y_{0.1})Bi_4Ti_4O_{15}$ となり、副

成分である $\text{MnCO}_3$ を $\text{MnO}$ に換算して含有量が0.3重量%となるように秤量し、純水中でジルコニアボールを用いボールミル混合（約16時間）を行った。

その後、得られた混合物を使用し、実施例1と同様にして、圧電セラミックス（比較試料2）を得た。この圧電セラミックスの両面に、厚み縦振動を評価するためのAg電極（直径1.5mm、厚さ1 $\mu\text{m}$ ）を真空蒸着法により形成した。

上述のように作製した圧電セラミックスについて、実施例1と同様の条件で $Q_{\text{max}}$ を測定した。その結果、 $Q_{\text{max}}$ は11.5であり、16MHzにおけるレゾネータの要求特性を満足するものではなかった。

#### 〔比較例3〕

まず、出発物質として、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、および、 $\text{MnCO}_3$ の各粉末原料を準備し、主成分の最終組成が $(\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ となり、副成分である $\text{MnCO}_3$ を $\text{MnO}$ に換算して含有量が0.18重量%となるように秤量し、純水中でジルコニアボールを用いボールミル混合（約16時間）を行った。

その後、得られた混合物を使用し、実施例1と同様にして、圧電セラミックス（比較試料3）を得た。この圧電セラミックスの両面に、厚み縦振動を評価するためのAg電極（直径1.5mm、厚さ1 $\mu\text{m}$ ）を真空蒸着法により形成した。

上述のように作製した圧電セラミックスについて、実施例1と同様の条件で $Q_{\text{max}}$ を測定した。その結果、 $Q_{\text{max}}$ は11.8であり、16MHzにおけるレゾネータの要求特性を満足するものではなかった。

#### 〔実施例13〕

まず、出発物質として、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnCO}_3$ および $\text{Pr}_2\text{O}_3$ の各粉末原料を準備し、主成分の最終組成が $(\text{Ca}_{0.97}\text{La}_{0.03})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ となり、副成分である $\text{MnCO}_3$ を $\text{MnO}$ に換算して含有量が0.3重量%となるように秤量し、純水中でジルコニアボールを用いボールミル混合（約16時間）を行った。

その後、得られた混合物を使用し、実施例1と同様にして、縦2mm、横1.25mm、厚さ435 $\mu\text{m}$ の圧電セラミックス（試料13-1～試料13-6）を得た。但し、仮焼成物には $\text{Pr}_2\text{O}_3$ を含有量が下記表13に示されるものとなるように秤量して添加した。この各圧電セラミックスの両面に、厚み縦振動を評価するためのAg

電極（直径1.5 mm、厚さ1  $\mu$ m）を真空蒸着法により形成した。

上述のように作製した各圧電セラミックスについて、 $Q_{\max}$  を下記の条件で測定し、結果を下記の表13に示した。

#### $Q_{\max}$ の測定条件

- 5 ヒューレットパッカード社製インピーダンスアナライザーHP4194Aを用いて、厚み縦振動の三次高調波モード（60 MHz）でインピーダンス特性を測定して $Q_{\max}$  を求めた。 $Q_{\max}$  はレゾネータとしての低電圧発振に寄与するものであり、60 MHzにおける $Q_{\max}$  は6以上であることが要求される。

10

表 13

圧電セラミックス	Pr含有量 (重量%)	$Q_{\max}$ (60MHz)
* 試料11-1	0	5.9
試料11-2	0.02	6.5
試料11-3	0.05	6.7
試料11-4	0.10	6.5
試料11-5	0.12	6.1
* 試料11-6	0.14	5.4

15

\* 印の付いている試料は本発明から外れるものである

20

表13に示されるように、主成分である $(Ca_{0.97}La_{0.03})Bi_4Ti_4O_{15}$ と、副成分としてMn酸化物とPr酸化物を含有し、かつ、Pr酸化物を $Pr_2O_3$ に換算したときに0.02～0.12重量%の範囲で含有する圧電セラミックス（試料13-2～試料13-5）は、いずれも6以上の $Q_{\max}$ をもつことが確認された。また、これらの圧電セラミックスのキュリー点を実施例1と同様に測定した結果、いずれも750℃以上であった。

#### 【実施例14】

25

まず、出発物質として、 $CaCO_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $MnCO_3$ および $H_2O_2$ の各粉末原料を準備し、主成分の最終組成が $(Ca_{0.97}La_{0.03})Bi_4Ti_4O_{15}$ となり、副成分である $MnCO_3$ をMnOに換算して含有量が0.18重量%となるように秤量し、純水中でジルコニアボールを用いボールミル混合（約16時間）を行った。

その後、得られた混合物を使用し、実施例1と同様にして、縦2mm、横1.25mm、厚さ435 $\mu$ mの圧電セラミックス（試料14-1～試料14-6）を得た。但し、仮焼成物には $\text{H}_2\text{O}_2$ を含有量が下記表14に示されるものとなるように秤量して添加した。この各圧電セラミックスの両面に、厚み縦振動を評価するためのAg電極（直径1.5mm、厚さ1 $\mu$ m）を真空蒸着法により形成した。

上述のように作製した各圧電セラミックスについて、実施例13と同様の条件で $Q_{\text{max}}$ を測定し、結果を下記の表14に示した。

表 14

圧電セラミックス	H <sub>2</sub> O含有量 (重量%)	Q <sub>max</sub> (60MHz)
* 試料12-1	0	5.9
試料12-2	0.02	6.3
試料12-3	0.05	6.6
試料12-4	0.10	6.3
試料12-5	0.12	6.1
* 試料12-6	0.14	4.9

\*印の付いている試料は本発明から外れるものである

表14に示されるように、主成分である $(\text{Ca}_{0.97}\text{La}_{0.03})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ と、副成分としてMn酸化物とH<sub>2</sub>O酸化物を含有し、かつ、H<sub>2</sub>O酸化物を $\text{H}_2\text{O}_2$ に換算したときに0.02～0.12重量%の範囲で含有する圧電セラミックス（試料14-2～試料14-5）は、いずれも6以上の $Q_{\text{max}}$ をもつことが確認された。また、これらの圧電セラミックスのキュリー点を実施例1と同様に測定した結果、いずれも750℃以上であった。

#### [比較例4]

上述の比較例3と同様にして、圧電セラミックス（比較試料4）を得た。この圧電セラミックスの両面に、厚み縦振動を評価するためのAg電極（直径1.5mm、厚さ1 $\mu$ m）を真空蒸着法により形成した。

上述のように作製した圧電セラミックスについて、実施例13と同様の条件で $Q_{\text{max}}$ を測定した。その結果、 $Q_{\text{max}}$ は2.0であり、60MHzにおけるレゾネータの要求特性を満足するものではなかった。

## 〔比較例 5〕

まず、出発物質として、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、および、 $\text{MnCO}_3$  の各粉末原料を準備し、主成分の最終組成が  $(\text{Sr}_{0.33}\text{Ca}_{0.67})_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  となり、副成分である  $\text{MnCO}_3$  を  $\text{MnO}$  に換算して含有量が 0.18 重量% となるように秤量し、純水中でジルコニアボールを用いボールミル混合（約 16 時間）を行った。

その後、得られた混合物を使用し、実施例 1 と同様にして、圧電セラミックス（比較試料 5）を得た。この圧電セラミックスの両面に、厚み縦振動を評価するための Ag 電極（直径 1.5 mm、厚さ 1  $\mu\text{m}$ ）を真空蒸着法により形成した。

10 上述のように作製した圧電セラミックスについて、実施例 13 と同様の条件で  $Q_{\text{max}}$  を測定した。その結果、 $Q_{\text{max}}$  は 5.7 であり、60 MHz におけるレゾネータの要求特性を満足するものではなかった。

産業上の利用可能性

15 レゾネータやフィルター等の電子機器、センサやアクチュエータ等の電荷や変位を利用する製品等への利用が可能である。

## 請求の範囲

1.  $(M^{II}_{1-x}L_n)_2Bi_4Ti_4O_{15}$  型結晶 ( $M^{II}$  は Sr、Ba および Ca から選  
5 択される元素、 $L_n$  はランタノイドから選択される元素、 $x$  は  $0 < x \leq 0.5$  の範囲  
内) を有するピスマス層状化合物を主成分とし、副成分として Mn 酸化物および Co  
酸化物の少なくとも 1 種とランタノイドとを含有し、副成分であるランタノイドの含  
有量は酸化物換算で 0.02 ~ 0.12 重量% の範囲内であることを特徴とする圧電  
セラミックス。

10 2. 請求項 1 の圧電セラミックスにおいて、前記 Mn 酸化物や Co 酸化物の含  
有量は、MnO、CoO に換算して 0.02 ~ 0.62 重量% の範囲内である

3. 請求項 1 の圧電セラミックスにおいて、 $L_n$  として選択されるランタノイ  
ドは La、Pr、Sm、Gd、Dy、Ho のいずれか 1 種である。

15 4. 請求項 1 の圧電セラミックスにおいて、副成分であるランタノイドは Pr、  
Nd、Sm、Gd、Dy、Ho のいずれか 1 種である。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003769

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C04B35/46, H01L41/187

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C04B35/46, 35/49

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA, REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-143340 A (TDK Corp.), 23 May, 2000 (23.05.00), Claims; Par. Nos. [0012] to [0017], [0027] to [0038] (Family: none)	1-4
Y	JP 2000-264727 A (TDK Corp.), 26 September, 2000 (26.09.00), Claims; Par. Nos. [0012] to [0014], [0024] to [0032] (Family: none)	1-4
Y	JP 2001-335362 A (TDK Corp.), 04 December, 2001 (04.12.01), Claims; example 1 (Family: none)	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special case (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 May, 2004 (06.05.04)Date of mailing of the international search report  
25 May, 2004 (25.05.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003769

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-002468 A (TDK Corp.), 09 January, 2001 (09.01.01), Claims; Par. No. [0022]; table 1 & EP 1063209 A1 Claims; Par. No. [0024]; table 1	1-4
Y	JP 2002-284574 A (TDK Corp.), 03 October, 2002 (03.10.02), Claims; Par. Nos. [0012] to [0016] (Family: none)	1-4
Y	JP 2001-342061 A (Kyocera Corp.), 11 December, 2001 (11.12.01), Claims; tale 1 (Family: none)	1-4
Y	JP 2001-181030 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 03 July, 2001 (03.07.01), Claims; Par. No. [0008]; table 1 & CN 1263066 A & DE 10007260 A	1-4
Y	JP 2000-313662 A (Kyocera Corp.), 14 November, 2000 (14.11.00), Claims; Par. Nos. [0011], [0015] (Family: none)	1-4
A	JP 2001-220226 A (TDK Corp.), 14 August, 2001 (14.08.01), Claims & EP 1124267 A2 Claims	1-4
A	JP 2003-002741 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 08 January, 2003 (08.01.03), Claims (Family: none)	1-4
A	JP 2003-034574 A (Kyocera Corp.), 07 February, 2003 (07.02.03), Claims (Family: none)	1-4

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> C04B35/46, H01L41/187

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> C04B35/46, 35/49

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA, REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-143340 A, (ティーディーケイ株式会社) 2000. 05. 23, 特許請求の範囲, 第【0012】 - 【0017】段落, 第【0027】 - 【0038】段落 (ファミリーなし)	1 - 4
Y	JP 2000-264727 A, (ティーディーケイ株式会社) 2000. 09. 26, 特許請求の範囲, 第【0012】 - 【0014】段落, 第【0024】 - 【0032】段落 (ファミリーなし)	1 - 4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「I」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 05. 2004

国際調査報告の発送日

25. 5. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

武重 竜男

4 T

9728

電話番号 03-3581-1101 内線 3463

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-335362 A, (ティーディーケイ株式会社)2001. 12. 04, 特許請求の範囲, 実施例 1 (ファミリーなし)	1 - 4
Y	JP 2001-002468 A, (ティーディーケイ株式会社)2001. 01. 09, 特許請求の範囲, 第【0022】段落, 表 1 &EP 1063209 A1, 特許請求の範囲, 第【0024】段落, 表 1	1 - 4
Y	JP 2002-284574 A, (ティーディーケイ株式会社)2002. 10. 03, 特許請求の範囲, 第【0012】 - 【0016】段落 (ファミリーなし)	1 - 4
Y	JP 2001-342061 A, (京セラ株式会社)2001. 12. 11, 特許請求の範囲, 表 1 (ファミリーなし)	1 - 4
Y	JP 2001-181030 A, (株式会社村田製作所)2001. 07. 03, 特許請求の範囲, 第【0008】段落, 表 1 (ファミリーなし) &CN 1263066 A&DE 10007260 A	1 - 4
Y	JP 2000-313662 A, (京セラ株式会社)2000. 11. 14, 特許請求の範囲, 第【0011】 , 【0015】段落 (ファミリーなし)	1 - 4
A	JP 2001-220226 A, (ティーディーケイ株式会社)2001. 08. 14, 特許請求の範囲 &EP 1124267 A2, 特許請求の範囲	1 - 4
A	JP 2003-002741 A, (株式会社村田製作所)2003. 01. 08, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 4
A	JP 2003-034574 A, (京セラ株式会社)2003. 02. 07, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 4